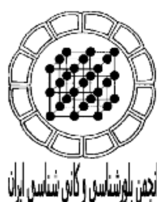
مجله
بلورشناسی
و کانی شناسی
ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۵۸۱ تا ۵۸۶



بررسی ساختار بلوری ۴- (H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴- ایل) فنل تهیه شده به روش گرمابی

آزاده آزادبخت [۱]، امیر رضا عباسی *[۲]، زهره دریکوند [۱]، علی مرسلی [۳]

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد، خرم آباد، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۲۶، نسخه نهایی: ۹۴/۱۲/۱)

چکیده: ساختار ۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل (ساختار I) یک ترکیب تری آزول آروماتیک است که از واکنش دی فرمیل هیدرازین و پارا آمینو فنل در حلال دی متیل فرم آمید در شرایط گرمابی تهیه شد. شناسایی ترکیب مورد نظر با استفاده از روش‌های طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)، تشدید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه‌ی عنصری و پراش پرتو ایکس تک بلور انجام شد، و اطلاعات بلورشناسی برای این ترکیب در K ۲۹۸ جمع آوری شدند. این ترکیب در سیستم بلوری راست گوشه، گروه فضایی p_{bca} و با هشت مولکول در سلول واحد تبلور یافته و پارامترهای سلول واحد آن عبارت اند از a = ۱۰٫۹۳۷۳(۱۵) Å، b = ۷٫۴۵۳۹(۱۰) Å و c = ۱۸٫۵۳۰(۳) Å. مقدار نهایی R_1 و wR_2 برای ۱۳۲۸ بازتابش مستقل به ترتیب عبارتند از ۰٫۰۶۸۲ و ۰٫۱۳۶۱. در ساختار این ترکیب انواع برهم‌کنش‌های ابرمولکولی مانند پیوندهای هیدروژنی و انباشتگی های π-π دیده می‌شوند. این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در خود انباشتی ساختار و گسترش شبکه سه بعدی در سیستم بلوری دارد.

واژه‌های کلیدی: *تری آزول فنل؛ راست گوشه؛ پراش پرتو ایکس تک بلور؛ برهم‌کنش‌های ابرمولکولی.*

مقدمه

پیوندهای شیمیایی به دو دسته برهم‌کنش هم ارز و نا هم ارز (ابرمولکولی) تقسیم می‌شوند. شدت قوی‌ترین برهم‌کنش ابرمولکولی به مراتب از ضعیف‌ترین برهم‌کنش هم ارز ضعیف تر است. برهم‌کنش‌های ابرمولکولی به ترتیب قدرت پیوند، شامل برهم‌کنش‌های یون- یون، یون- دو قطبی، دو قطبی- دوقطبی، هیدروژنی، واندرارزی، لاندن، انباشتگی‌های π-π و اثرهای حلال دوستی است [۱-۴]. در میان برهم‌کنش‌های ناهم‌ارز، پیوندهای هیدروژنی به دلیل دارا بودن قدرت به نسبت بالا و جهت‌دار بودن و نیز انباشتگی‌های π-π نقش اصلی در انباشت-های مولکولی ایفا می‌کنند [۵]. از این رو، ساختارهای مولکولی که در آن از برهم‌کنش‌های ابرمولکولی برای گسترش ساختار در سه بعد استفاده می‌کنند، از جذابیت بالایی برخوردارند. در این پژوهش، یک مولکول آلی دارای حلقه‌های تری آزول و فنل بررسی می‌شود. این مولکول با برهم‌کنش‌های نا هم ارز می‌تواند یک ساختار گسترده در سه بعد به‌وجود آورد.

تری آزول‌ها ترکیبات مهم چند پیوندی ۵ عضوی ازت دارند که به‌عنوان دارو، حد واسط‌های سنتزی در مواد شیمیایی کشاورزی، براق کننده‌های نوری و یا به‌عنوان باز دارنده‌های خوردگی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند.

این ترکیبات کاربردهای گسترده‌ای در صنایع نساجی، دارویی و سایر صنایع شیمیایی دیگر [۶] دارند. تری آزول‌ها به دو دسته ۱،۲،۳-تری آزول‌ها و ۱،۲،۴- تری آزول‌ها تفسیم می‌شوند. اولین بار در سال ۱۸۸۵ نام تری آزول به حلقه‌های

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۰۹۸۸۳۳۴۲۷۷۴۶۴، نمابر: ۰۸۳۳۴۲۷۷۴۶۴، پست الکترونیکی: ar.abbasi@razi.ac.ir

کربن- ازت $C_2N_3H_3$ گفته می‌شد، گرچه ساختار شیمیایی در نظر گرفته شده برای چنین حلقه‌ای از نظر شیمیایی دارای اشکالاتی بود. ساختار ۴-(H۴-۱،۲،۴- تری آزول-۴-ایل) فنل یک ترکیب تری آزول آروماتیک با رنگ زرد متمایل به نارنجی است. پایداری ساختارهای ۱،۲،۴-تری آزول به‌دلیل سرشت معطر بودن آن‌هاست. همچنین به دلیل وجود الکترون‌های غیر مستقر در ساختار، امکان تشکیل شش نوع تشدید وجود دارد [۷].

بخش تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی به کار رفت. طیف فروسرخ (FT-IR) با استفاده از Perkin-Elmer RXI در گستره‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و با استفاده از قرص KBr اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker APEX II (تابش Mo Kα، گرافیت تک فام، با طول موج تک فام، Å λ=۰٫۷۱۰۷۳ و دمای K ۲۹۸) تعیین شد. داده‌ها با استفاده از برنامه‌های APEX2 و SAINT پردازش شدند [۸]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه‌ی SADABS انجام شد [۸]. ساختار محصول به دست آمده با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL-97 تعیین شد [۹]. طیف‌های NMR در حلال کلروفرم دوتره به وسیله‌ی دستگاه FT-NMR AC-400 (۴۰۰MHz) بررسی شد.

تهیه ۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل (I)

ترکیب **I** از واکنش دی فرمیل هیدرازین و پارا آمینو فنل به نسبت مولی ۱:۸ در حلال دی متیل فرمآمید به روش گرمابی تهیه شد. این روش کم‌تر برای تهیه تک بلورهای نمونه‌های آلی به کار می‌رود. روش گرمابی یک روش بسیار ساده، سریع و ارزان برای تهیه نمونه‌های مورد نظر به حساب می‌آید. از این رو، استفاده از این روش می‌تواند هزینه تهیه محصول مورد نظر را بسیار پایین آورد [۱۰-۱۲]. مواد اولیه به نسبت بالا در ۸ میلی لیتر دی متیل فرمآمید حل شدند [۷]. سپس درون اوتوکلاو ۲۵ میلی لیتری ریخته شد، و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از زمان مورد نظر، اوتوکلاو به آرامی تا دمای محیط سرد شد. بلورهای مورد نظر ۲ تا ۳ بار با DMF شستشو داده شد تا ناخالص‌های سطحی ناشی از مواد اولیه جدا شوند. بلورهای زرد رنگ پس از خشک شدن در دمای محیط، برای بررسی با پراش سنج پرتو ایکس تک بلور مورد استفاده قرار گرفتند. بازده محصول در این واکنش ۴۵٪ بوده است.

بحث و برداشت

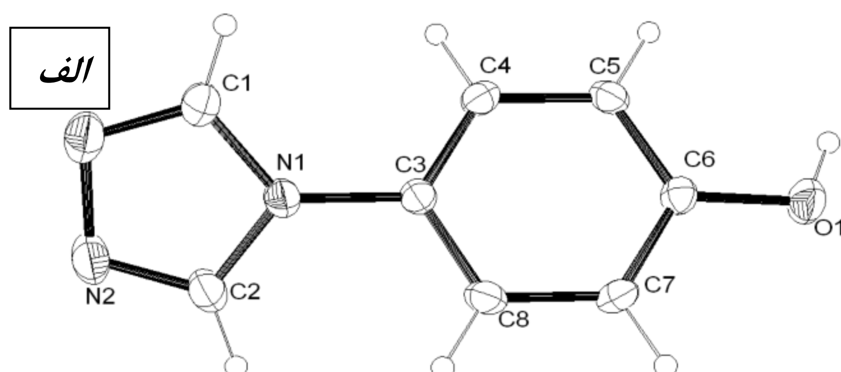
بررسی داده‌های طیف سنجی

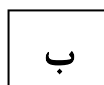
ترکیب I با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) مورد بررسی قرار گرفت. در طیف FT-IR این ترکیب تمام پیک‌های ضروری مربوط به گروه های عاملی موجود در ساختار دیده شدند. قله‌های نشان داده شده در طیف FT-IR شامل (w) ۳۱۰۰، (w) ۳۰۸۵، (w) ۲۹۱۵، (w) ۲۷۹۰، (w) ۲۶۶۰، (s) ۱۵۹۰، (s) ۱۵۱۷، (s) ۱۴۷۱، (m) ۱۳۹۲، (s) ۱۲۷۰، (s) ۱۲۵۹، (s) ۱۰۹۲، (m) ۱۰۱۲ و $(s)cm^{-1}$ ۱۲۵۹ بودند. قله‌های ظاهر شده در بیناب ^1H NMR (۴۰۰MHz) بر اساس ppm عبارت بودند از ۹٫۸۵ (s, 1H)، ۸٫۹۴ (s ،۲H)، (d ،۲H ،J= ۸٫۷ Hz) و (d ،۲H ،J= ۸ Hz) :δ قله دیده شده بر اساس ppm در طیف ^{13}C NMR در حلال کلروفرم دوتره عبارت بود از ۱۱۶٫۱۰ (CH)، ۱۲۳٫۱۴ (CH)، ۱۲۵٫۷۰ (C)، ۱۴۱٫۶۱ (CH) و ۱۵۷٫۲۵ (C) :δ از تجزیه عنصری نیز برای بررسی محصول به‌دست آمده استفاده شد. درصدهای تجربی تجزیه عنصری برای ترکیب I ($C_8H_7N_3O$) شامل ۵۹٫۶۱ (C)، ۴٫۳۰ (H) و ۲۵٫۹۶ (N) بودند. این درصدها برای محصول محاسبه شده عبارت‌اند از ۵۹٫۶۵ (C)، ۴٫۳۴ (H) و ۲۶٫۰۷ (N). چنانکه نتایج تجزیه عنصری نشان داد، همخوانی خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه شده وجود دارد.

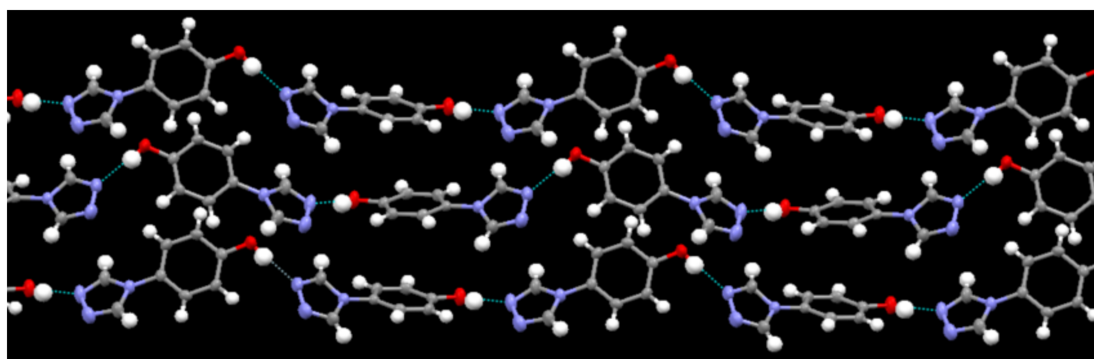
بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به‌دست آمده از محصول **I** با پراش پرتو X شناسایی شدند و فرمول $C_8H_7N_3O$ برای آن به‌دست آمد. تصویر اورتپ[۱] به‌همراه نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های ۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل در شکل ۱ (الف و ب) نمایش داده شده است. تصویر اورتپ نشان می‌دهد که زاویه‌ی پیچ خوردگی[۲] بین حلقه فنلی (C۴-C۳-N۱-C۱ و N۱-C۱-C۸-C۳) و حلقه تری آزول برابر صفر نیست و از این رو، این دو حلقه هم صفحه نیستند.

1- ORTEP diagram
2- Torsion angle







شکل ۱ الف) شکل اورتپ مولکول ۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل. ب) نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های ۴-(H۴-۱،۲،۴-تـری آزول-۴-ایل)فنل.

داده‌های بلوری این ترکیب، فاصله‌ها و زاویه‌های پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جدول‌های ۱ تا ۳ آورده شده‌اند. ترکیب ساخته شده در سیستم بلوری راست گوشه با گروه فضایی p_{bca} و با هشت مولکول در یاخته یکه تبلور یافته است. پارامترهای یاخته یکه آن عبارت‌اند از a =۱۰/۹۳۷۳(۱۵) Å، b = ۷/۴۵۳۹(۱۰) Å و c = ۱۸/۵۳۰(۳) Å. مقدار نهایی R_1 و wR_2 برای ۱۳۲۸ بازتابش‌های مستقل به ترتیب برابر ۰/۰۶۸۲ و ۰/۱۳۶۱ بوده‌اند. در نمودار انباشتگی که در شکل ۲ (الف) آورده شده است، پیوندهای هیدروژنی موجب تشکیل ساختار لایه‌ای شده است. این برهم‌کنش‌ها باعث تشکیل ساختارهای ابرمولکولی شده که این در خودانباشتی و پایداری ساختار نقش مهمی بازی می‌کند. در این ساختار افزون بر پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی‌های π-π وجود دارند. فاصله انباشتگی‌های π-π بین مراکز حلقه‌های معطر Å ۴/۶۴۱ است (شکل ۲ب). پیوندهای هیدروژنی بین N-H…O زنجیرهای پلی مری زیگزاگی یک بعدی را به‌وجود می‌آورد (شکل۲الف). تمام اتم‌های هیدروژن از موقعیت هندسی منظمی برخوردارند و متمایل به مولکول مجاور تمایل دارند. با توجه به گروه‌های عاملی OH حلقه معطر و ازت‌های موجود در حلقه‌ی تری آزول، این ساختار توانایی اتصال به فلزها، یون‌های فلزی و اسیدهای لوییس گوناگون را داراست [۱۳]. از این رو، این مولکول به‌عنوان یک لیگاند در انواع واکنش‌های شیمیایی قابل استفاده است. پارامترهای پیوندهای هیدروژنی در جدول ۳ آورده شده‌اند. مطابق شکل ۲ب، برهم‌کنش‌های π-π بین حلقه‌های نپوشیده تری آزول (Å ۳/۸۰۸) [۱۴] و هیدروژن‌های حلقه فنل در مولکول همسایه دیده می‌شود (برهم‌کنش C-H…π؛ Å ۲/۷۶۸(۲)).

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مولکول۴- (H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل.

فرمول تجربی	$C_8H_7N_3O$
وزن فرمولی	۱۶۱/۱۷
دما	۲۹۸(۲) K
طول موج	۰/۷۱۰۷۳ Å
سیستم بلوری	راست گوشه
گروه فضایی	P_{bca}
ابعاد سلول واحد	a = ۱۰/۹۳۷۳(۱۵) Å
	b = ۷/۴۵۳۹(۱۰) Å
	c = ۱۸/۵۳۰(۳) Å
حجم	۱۵۱۰/۷ $Å^3$
چگالی محاسبه شده	۱/۴۱۷ mg/m^3
Z	۸
ضریب جذب (Mo Kα)	۰/۰۹۹ mm^{-1}
F(000)	۶۷۲
ابعاد بلوری (mm)	۰/۲۳×۰/۲۰×۰/۱۶
گستره اسکن زاویه θ	۲/۲۰ تا ۲۵/۰۱ درجه
مقادیر hkl	-۱۳ ≤ h ≤ ۱۲, -۷ ≤ k ≤ ۸, -۲۰ ≤ l ≤ ۲۲
بازتاب‌های جمع آوری شده	۷۲۹۰ / ۱۳۲۸ [R(int) =۰/۰۴۱۱]
جامع بودن تتا	٪۱۰۰/۰
بیشینه و کمینه انتقال	۰/۹۸۰۳ و ۰/۹۷۷۵
روش پالایش	ماتریس حداقل مربع در F^2
داده‌ها / محدودیت/ پارامتر	۱۱۰/۰/۱۳۲۸
کیفیت پردازش F^2	۱/۳۱۴
شاخص R نهایی برای ۱۹۰۳ بازتاب با (I)۲σ<I	R_1 =۰ /۰۶۸۲، wR_2 =۰ /۱۳۶۱
شاخص R برای تمام داده‌ها	R_1 =۰ /۰۷۵۶، wR_2 =۰ /۱۳۸۹
بزرگ‌ترین اختلاف بیشینه و کمینه	۰/۲۱۲ و ۰/۲۱۹- e. $Å^{-3}$
$(\Delta/\sigma)_{max}$	۰/۰۰۰

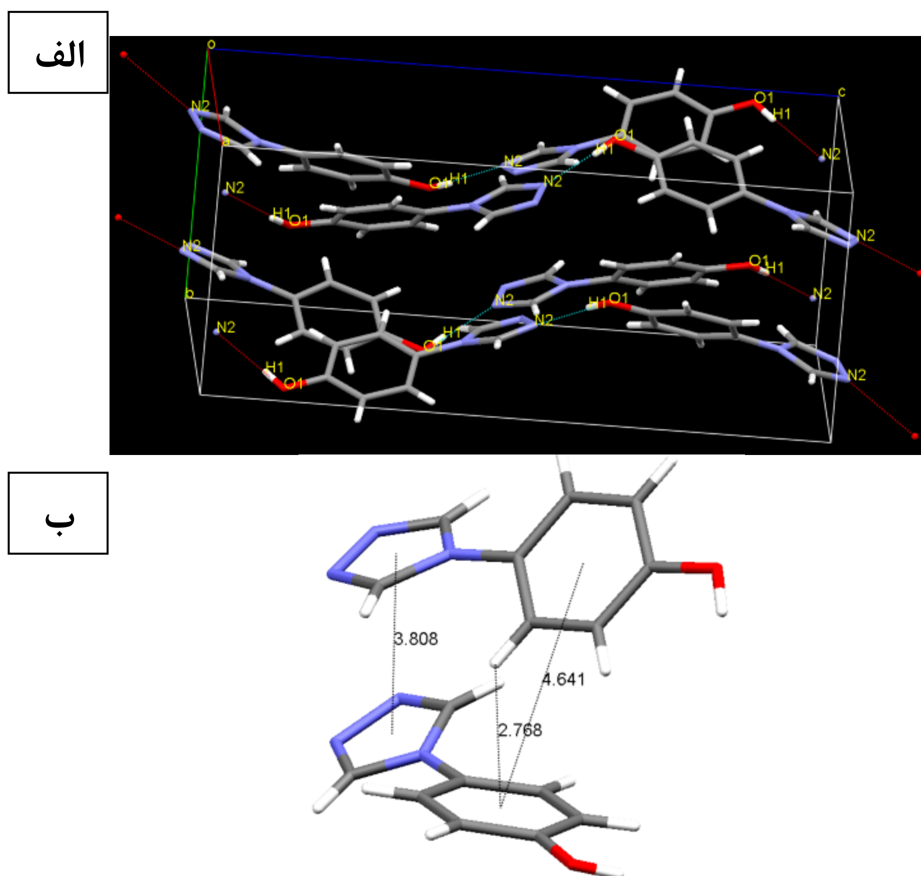
جدول ۲ اتم‌های کوئوردیناسیونی (۱۰۴×) و پارامترهای مکانی (Å^2×۱۰^3) برای مولکول۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل.

	x	y	z	U(eq)
O(۱)	۵۵۲۹(۲)	۳۰۰(۳)	۶۳۳۴(۱)	۴۶(۱)
N(۱)	۶۸۷۸(۲)	۲۱۴۹(۳)	۹۱۲۸(۱)	۳۳(۱)
N(۲)	۶۷۳۸(۲)	۳۱۱۴(۴)	۱۰۲۳۳(۱)	۴۹(۱)
N(۳)	۷۹۶۷(۲)	۲۸۷۴(۴)	۱۰۰۷۸(۱)	۵۲(۱)
C(۱)	۸۰۱۰(۳)	۲۲۹۱(۴)	۹۴۱۹(۲)	۴۳(۱)
C(۲)	۶۱۲۶(۳)	۲۶۷۹(۴)	۹۶۶۰(۱)	۴۲(۱)
C(۳)	۶۵۵۵(۲)	۱۶۲۶(۳)	۸۴۰۵(۱)	۲۸(۱)
C(۴)	۷۳۲۲(۲)	۲۰۶۲(۳)	۷۸۴۹(۱)	۳۱(۱)
C(۵)	۷۰۰۳(۲)	۱۶۱۱(۴)	۷۱۴۱(۱)	۳۱(۱)
C(۶)	۵۹۰۷(۲)	۷۴۴(۳)	۷۰۰۸(۱)	۲۹(۱)
O(۷)	۵۱۵۶(۲)	۳۰۴(۳)	۷۵۸۱(۱)	۳۱(۱)

جدول ۳ طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی (بر اساس Å و درجه) در ساختار مولکول۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل)فنل.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...N(2)#1	۰٫۸۲	۱٫۹۰	۲٫۷۰۳(۳)	۱۶۶٫۱

#1 x,-y+1/2,z-1/2



شکل ۲ الف) نمودار انباشت یاخته یکه ترکیب ۴-(H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل)فنل و نمایش یک بعدی زنجیره‌های تشکیل شده با استفاده از پیوندهای هیدروژنی. ب) برهم‌کنش‌های π-π بین دو حلقه معطر مقابل یک دیگر برابر Å ۴٫۶۴۱ است.

از این رو، دو عامل پیوند هیدروژنی و انباشت π-π نقش مهمی در خود انباشتی و گسترش شبکه‌ی سه بعدی در سیستم بلوری ایفا می‌کند.

متمم

اطلاعات کامل بلور نگاری در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۷۱۶۱۴۷ به ثبت رسیده و به وسیله آدرس (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) قابل دریافت است.

مراجع

[1] Thomas R., Kulkarni G.U., "*Hydrogen bonding in proton-transfer complexes of cytosine withtrimesic and pyromellitic acids*", J. Mol. Struct. 873 (2008) 160-167.

[2] Zerkowski J. A., Seto C. T., Whitesides G. M., "*Solid-state structures of rosette and crinkled tapemotifs derived from the cyanuric acid melamine lattice*", J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5473-5475.

[3] Eppel S., Bernstein J., "*Statistical survey of hydrogen-bond motifs in crystallographic specialsymmetry positions, and the influence of chirality of molecules in the crystal on the formation ofhydrogen-bond ring motifs*", ActaCrystallogr. B64 (2008) 50-56.

[4] Derikvand Z., Dorosti N., Hassanzadeh F., Shokrollahi A.,Mohammadpour Z., AzadbakhtA.,"*Three new supramolecular compounds of copper(II), cobalt(II) and zirconium(IV) withpyridine-2,6-dicarboxylate and 3,4-diaminopyridine: solid and solution states studies*",Polyhedron 43 (2012) 140–152.

[5] Steed J. W., Atwood J. L., "*Supramolecular chemistry*", J. Wiley andsons, (2000).

[6] Liu B., Chen Y-H., Zhang X-C.,"*Synthesis, structure and fluorescence of a new 1,2,4-triazole-bridging manganese(II) 2D layered framework*", Inorg. Chem. Comm. 11 (2008)965–968.

[7] Liu B., Guo G-C., Huang J-S.,"*Four triazole-bridging coordination polymers containing (m-phenol)-1,2,4-triazole: syntheses, structures and properties of fluorescence and magnetism*", Solid State Chem. 179 (2006) 3136–3144.

[8] Bruker (2007) APEX2, SAINT and SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[9] Sheldrick G. M., "*A short history of SHELX*", Acta Crystallogr. A64 (2008) 112-122.

[10] Noviyanti A. R., Eddy D. R., Anshari A.,"*Synthesis of the Bi-doped apatite-type phases $La_{10-x}Bi_xSi_6O_{27}$ (x= 0.5, and 1) by hydrothermal method*", Procedia Chemistry. 17 (2015) 16-20.

[11] Carrino T. A., Crósta A. P., Toledo C. L. B., Silva A. M., *"Unveiling the hydrothermal mineralogy of the Chapi Chiara gold prospect, Peru, through reflectance spectroscopy, geochemical and petrograpv hic data*", Ore. Geol. Rev. 64 (2015) 299-315.

[12] Manfroi D. C., Anjos A., Cavalheiro Cavalheiro A. A.,, Perazolli, L. A., Varela J. A., Zaghete M. A., "*Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties*", Ceram Int. 40 (2014) 14483-14491.

[13] Haasnoot, J. G. "*Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands*", Coord. Chem. Rev. 200 (2000) 131-185.

[14] Collings J. C., Roscoe K. P., Robins E. G., Batsanov A. S., Stimson L. M., Howard J. A. K., Clark S. J., Marder T. B., "*Arene–perfluoroarene interactions in crystal engineering 8: structures of 1:1 complexes of hexafluorobenzene with fused-ring polyaromatic hydrocarbons*", New J. Chem.26 (2002) 1740-1746.